

廢棄建材中石綿種類判定及含量分析技術之建立

尤仁昶 郭淳語 蕭旭助 葉玉珍 王弟文 徐美榕

環境保護署環境檢驗所

摘要

石綿纖維被吸入肺中造成危害已被證實，過去使用在各式建材中的石綿纖維，在建築物被拆除或整建過程產生新的斷面瞬間，微細的纖維會飛散於環境中造成人員暴露。本研究參考國內外石綿檢測方法包含 ISO 22262-1 ~ 3、JIS 1481-2 ~ 3、標準檢測方法「含石綿物質及廢棄物中之石綿檢測方法」(NIEA R401.22C) 及「建築廢棄物中石綿含量檢測方法」(NIEA R411.20C)，使用 X 射線繞射分析儀 (XRD)、相位差偏光顯微鏡及掃描式電子顯微鏡-能譜分析儀 (SEM-EDX)，實際針對佔石綿用量 95% 以上之廢棄波形石綿瓦建材，進行石綿種類判定及含量分析。研究分析之 19 件波形石綿瓦結果均含有石綿，其中白石綿含量均大於 1%，均已超過有害事業廢棄物認定標準管制標準 (1%)，此外部分樣品除含有白石綿外，同時含有致癌性較高的青石綿，但含量分析結果其中青石綿含量均小於 1%。

前言

石綿是纖維狀的矽酸鹽類礦物，包含蛇紋石屬 (Serpentine) 的白石綿 (Chrysotile)，及閃石屬 (Amphibole) 的青石綿 (Crocidolite)、褐石綿 (Amosite)、斜方角閃石綿 (Anthophyllite)、透閃石綿 (Tremolite) 與陽起石綿 (Actinolite)。因為石綿是天然的結晶礦物纖維，非常細小、穩定不易變化，當石綿纖維飛散於空氣中被吸入肺部後不易排出，容易造成身體器官發炎及細胞變異，已被國際癌症研究署 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 歸類為一級人類致癌物質。

石綿具耐高溫、耐酸鹼、抗腐蝕、耐磨、絕緣等特質，過去常見於工業及商業用途，其中使用最廣泛的是白石綿，另有部分產品使用青石綿及褐石綿，而青石綿及褐石綿是一般認為致癌性較強的閃石屬。依據毒性化學物質管理法，石綿之管制濃度為纖維狀、細絲狀或絨毛狀石綿含量達 1% (含) 以上者 (w/w)；又自民國 107 年 1 月 1 日起除了試驗、研究、教育用途，已全面禁止使用石綿用於製造各類產品。過去以白石綿、青石綿及褐石綿製成的產品種類眾多，又以家家戶戶需用的波形石綿瓦等建築材料為大宗，所含的石綿纖維以很穩定的形態固定在建材中，惟當外力或舊屋拆除過程中，在建材產生新的斷面瞬間，石綿纖維便有可能逸散至周遭環境造成人員的暴露。

本所為建立 109 年 3 月公告之「標準檢測方法：建築廢棄物中石綿含量檢測方法 (NIEA R411.20C)」檢測技術，先於 108 年底陸續購置石綿標準品、相位差偏光顯微鏡及 XRD 濾紙載台等儀器配件材料，並參考國際間各標準方法，執行廢棄建材中石綿種類判定及含量分析，不僅確定本所廢棄建材中石綿分析技術外，並為將來其他種類廢棄物中石綿分析技術奠定基礎。

研究方法

- 建立四種石綿標準品 XRD 特徵角度繞射資料、相位差偏光顯微鏡圖片庫及 SEM-EDX 圖譜資訊，其中，圖片庫及圖譜資訊是從破碎樣品的新斷面，於立體顯微鏡觀察取下之石綿纖維。
- 四種石綿標準品 SEM-EDX 定性
 - 以鑷子取出各種石綿標準品纖維分別置於具導電雙面碳膠帶之碳製載台，使用 SEM 在 20 kV、10 A 條件下，觀察白石綿、青石綿、褐石綿及斜方角閃石綿標準品，電子顯微鏡影像如圖 1 至圖 4。
 - 能譜分析儀 (EDX) 圖譜如圖 5 至圖 8。
 - 白石綿化學式： $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ ，其中 Mg^{II} 可能會被 Fe^{II} 取代，圖 5 可見白石綿標準品能譜圖。
 - 青石綿化學式： $Na_2Fe^{II}Fe^{III}_3Si_8O_{22}(OH)_2$ ，其中少量的 Fe^{II} 可能會被 Mg^{II} 取代，圖 6 可見青石綿標準品能譜圖。
 - 褐石綿化學式： $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$ ，其中少量的 Fe^{II} 可能會被 Mg^{II} 取代，圖 7 為褐石綿標準品能譜圖。
 - 斜方角閃石化學式： $(Mg,Fe^{II})_7Si_8O_{22}(OH)_2$ ，圖 8 為斜方角閃石綿標準品能譜圖。
- 建立四種石綿檢量線：稱取研磨通過 40 mesh 篩之不同重量石綿標準品，以 20% 甲酸酸化過濾於已經由 XRD 測得繞射波峰強度之空白濾紙，風乾後，以 XRD 測量石綿特徵角度 X 光繞射強度，並予以補正後計算製作檢量線。
- 執行廢棄建材樣品中石綿種類定性：以 XRD 及相位差偏光顯微鏡定性，並使用 SEM-EDX 圖譜資訊協助判定樣品中石綿種類。

- 分析廢棄建材樣品中石綿含量：針對判斷含有石綿之樣品以 XRD 進行石綿含量分析。樣品破碎研磨過篩後，酸化分散過濾於濾紙上，秤重，並考慮殘渣率，將樣品濾紙固定於 XRD 載台後分析。經標準基底吸收補正，依製作之檢量線計算石綿重量後，再計算石綿含量。

結果與討論

- 本研究完成建立石綿標準品以 XRD 建立檢量線，經載台基底吸收補正後之線性相關係數均為 0.99 以上。
- 完成建立相位差偏光顯微鏡分散染色人員經驗判斷分析技術，搭配顯微鏡偏光功能及不同物鏡操作建立之標準品參考圖（列示部分參考圖片如圖 9），作為實驗室相位差偏光顯微鏡石綿纖維定性比對用。
- 使用 SEM-EDX 作為輔助設備，將樣品纖維放大 1000 倍之顯微影像，可清楚看到各種纖維特徵（如圖 10）及各種石綿纖維中各元素的含量比例（如圖 11 及圖 12）。
- 立體顯微鏡下取出樣品的新斷面之纖維（如圖 13），使用相位差偏光顯微鏡之分散色觀察，與將樣品研磨至通過 40 mesh 分散色觀察 3000 粒中含 4 粒纖維的方式，前者定性可以取到整束纖維，操作更準確、方便、快速。
- 使用 XRD 分析廢棄波形石綿瓦樣品中石綿含量，分析結果顯示於圖 14。

結論與建議

- 國際間許多石綿檢測方法，其中偏光顯微鏡法與相位差偏光顯微鏡法因牽涉到石綿纖維礦物分散色、延長性符號等光學特性與圖像判別，需要具有經驗之檢驗員並需對顯微鏡觀察經常訓練以正確判斷。
- 對於判斷不同基質廢棄建材樣品中是否含有石綿纖維及其種類，除了偏光顯微鏡、相位差偏光顯微鏡判斷外，使用 XRD 及 SEM-EDX 圖譜資訊均更能有效提供判斷可靠性，尤其是未來若有除廢棄建材外之其他種類廢棄物含多種不同型態纖維之樣品。
- 本研究分析之 19 件廢棄波形石綿瓦樣品，分析結果均含有白石綿纖維，以 XRD 分析石綿含量均超過目前有害事業廢棄物管制標準 (1%)。且部分波形石綿瓦樣品有白石綿與青石綿纖維共同存在情形，惟青石綿纖維含量均小於 1% 均較白石綿纖維含量少。
- 從破碎樣品的新斷面於立體顯微鏡取下之石綿纖維，使用相位差偏光顯微鏡之分散色觀察定性，因為可以取到整束纖維，操作上更準確、方便、快速。

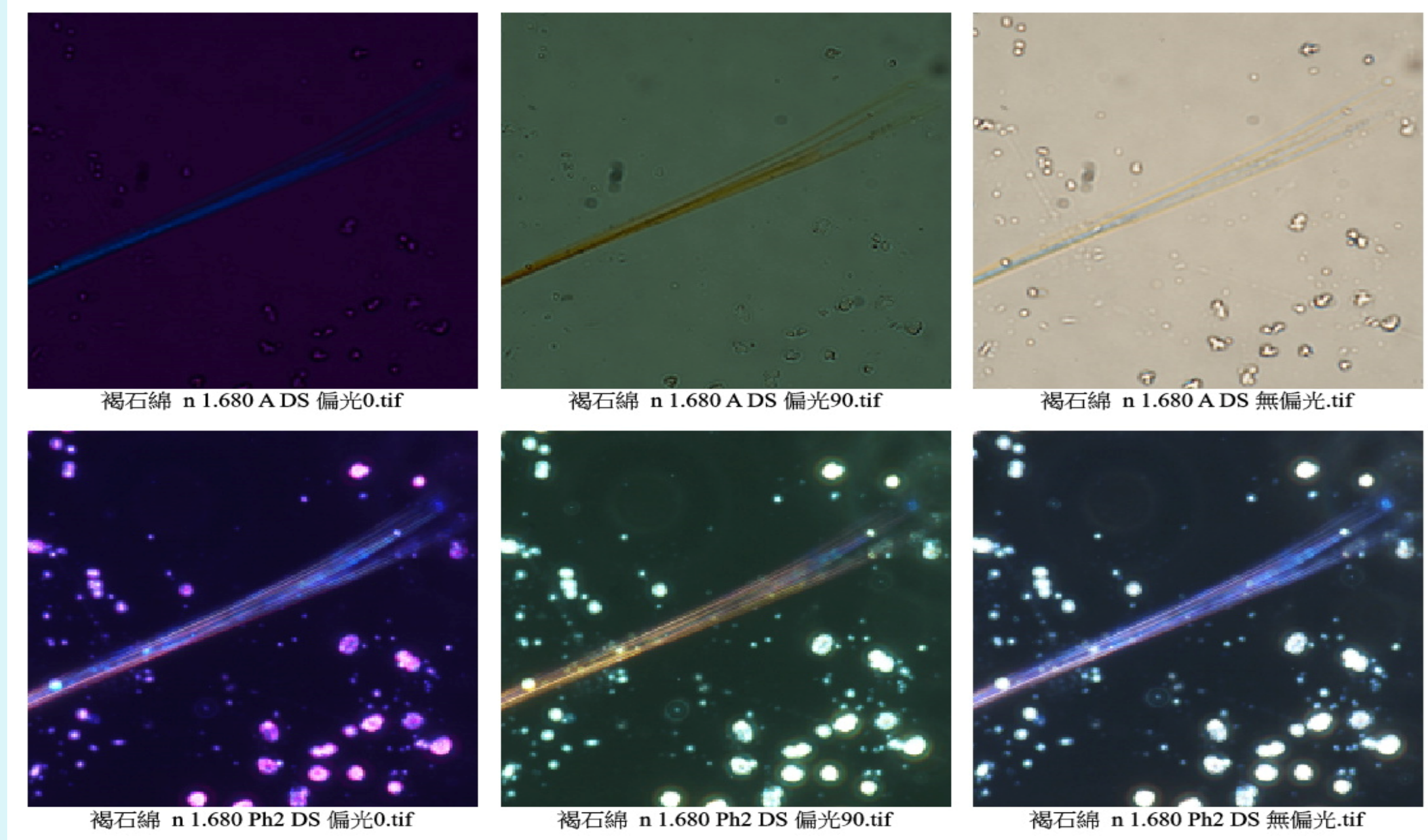
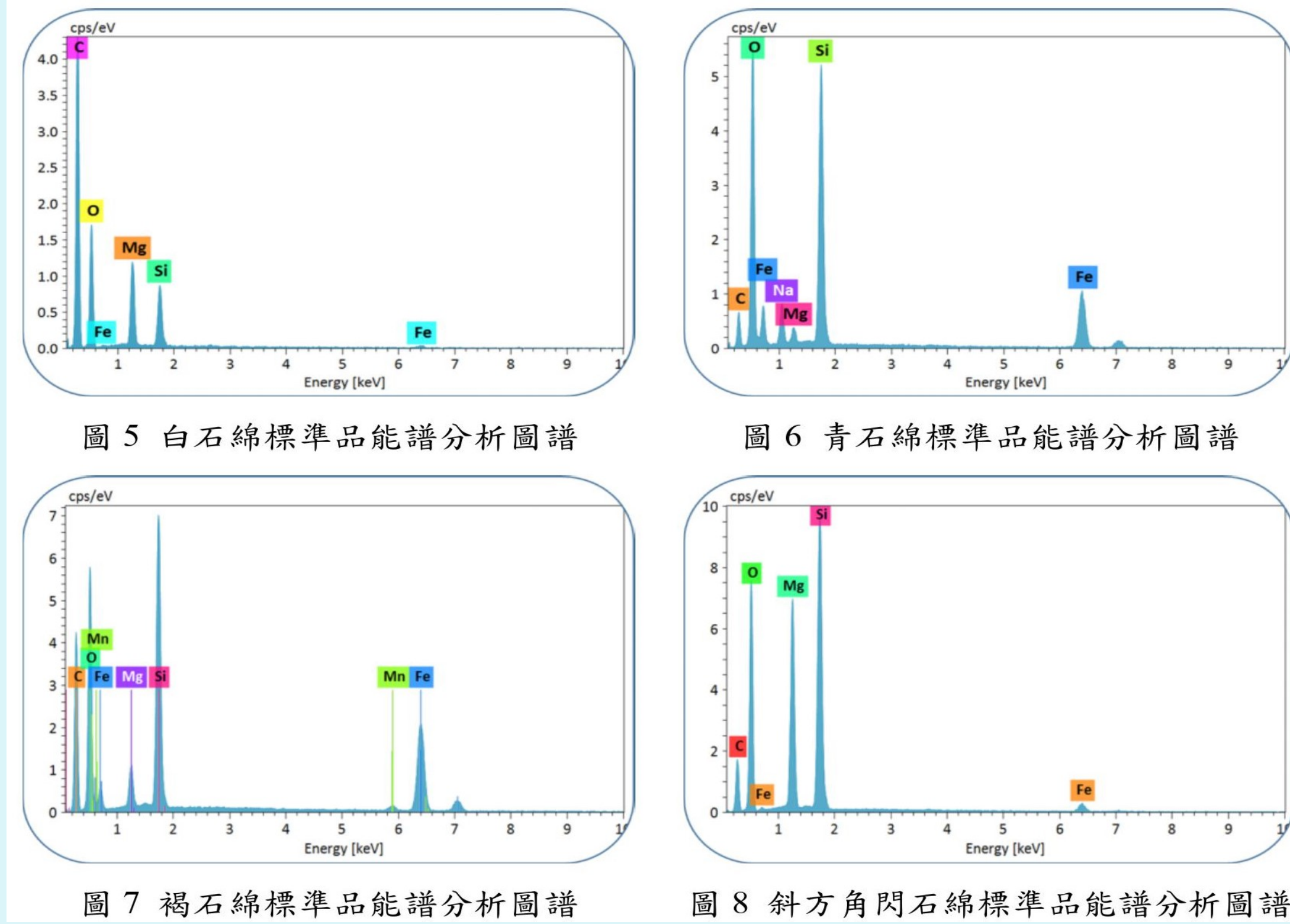
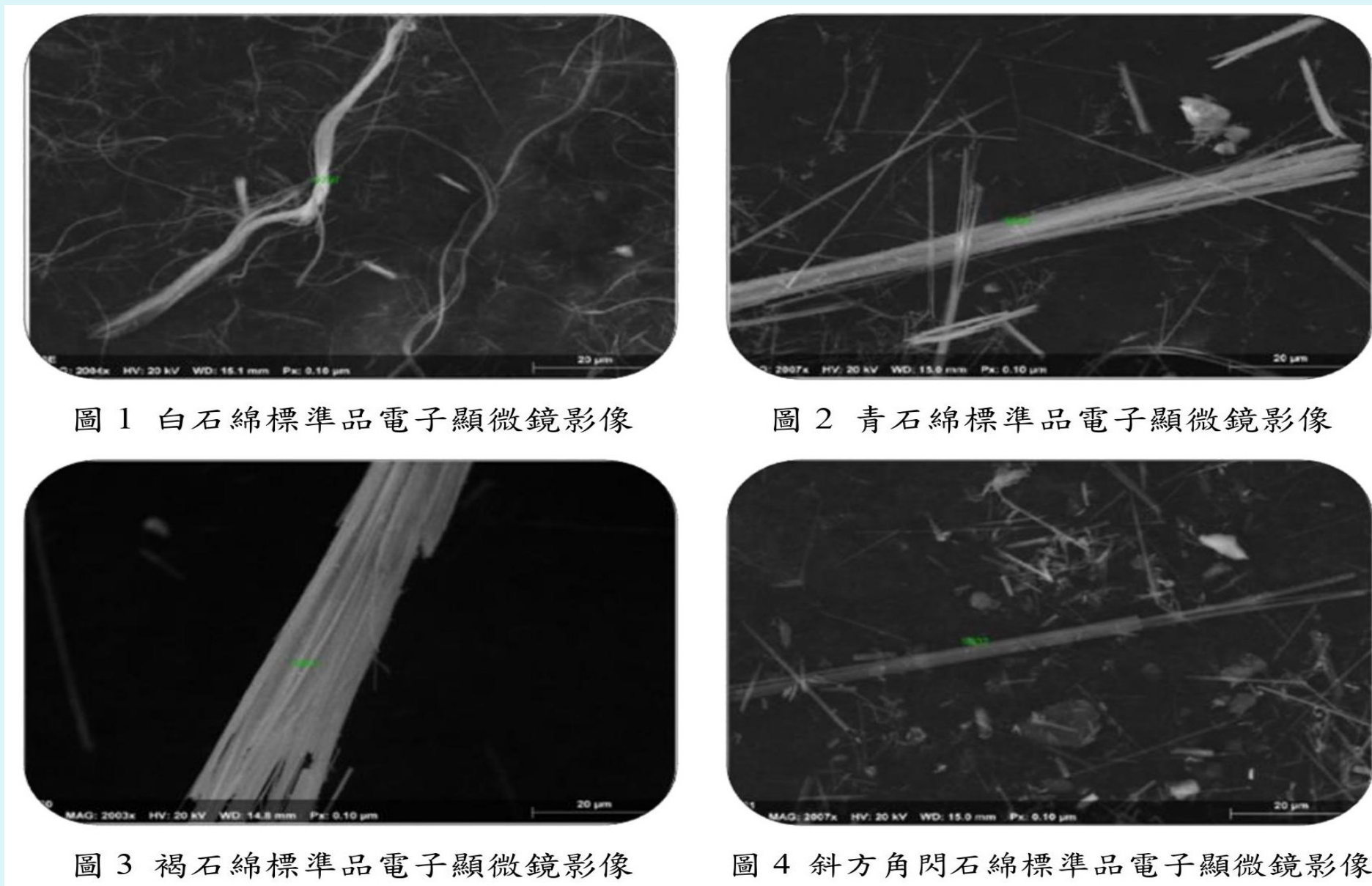


圖 9 褐石綿標準品裱數 1.680 折射液相位差偏光顯微鏡影像

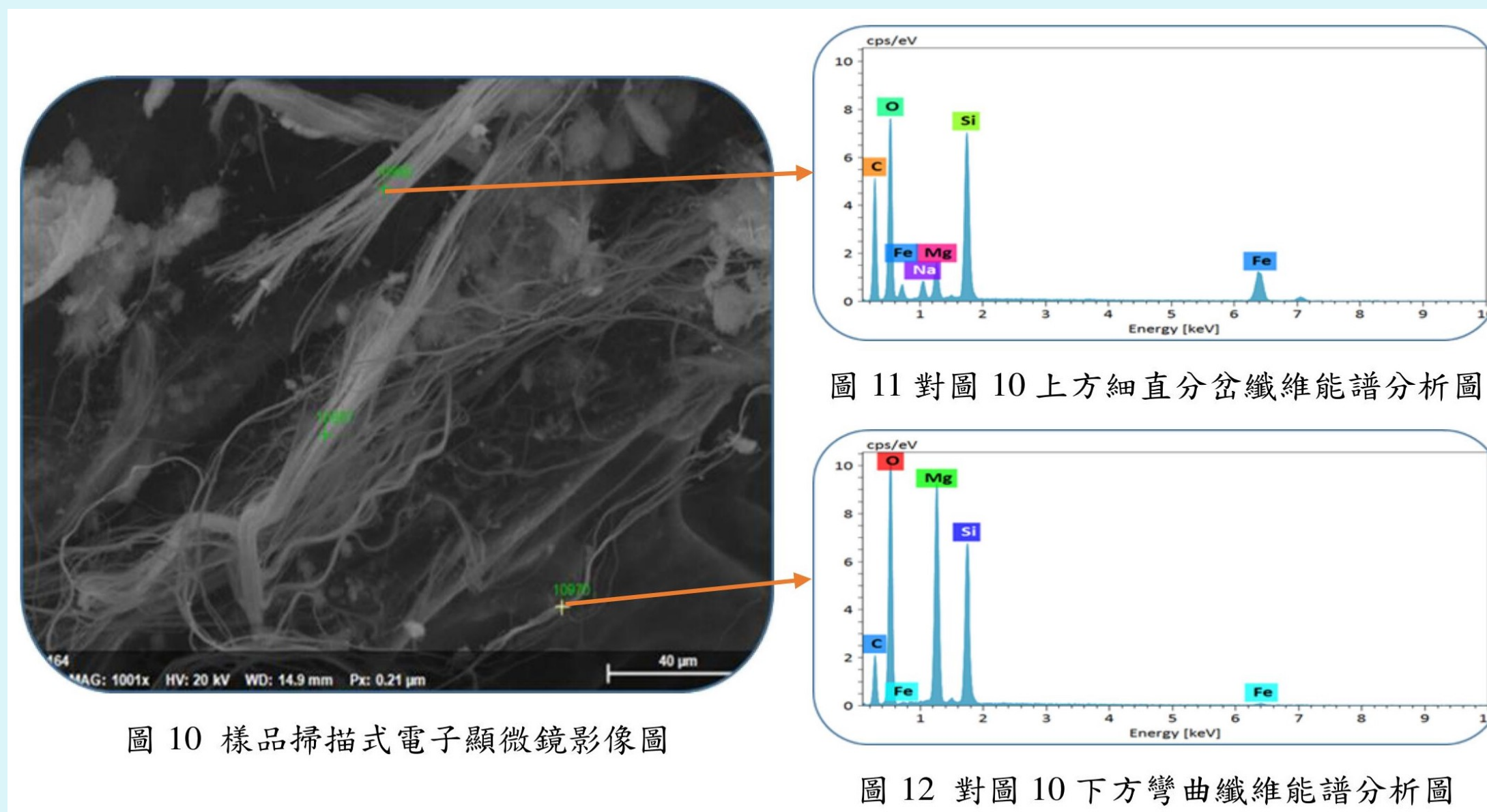


圖 10 樣品掃描式電子顯微鏡影像圖

圖 12 對圖 10 下方彎曲纖維能譜分析圖

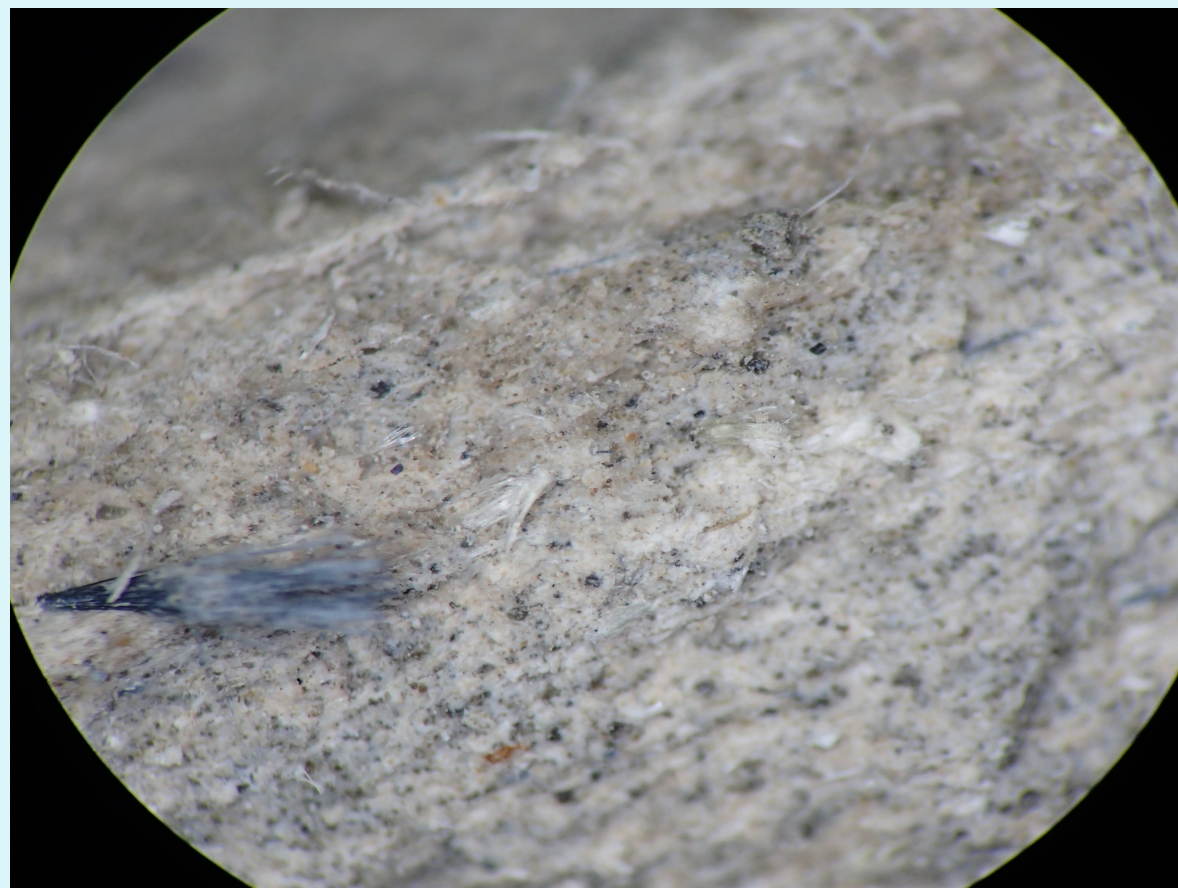


圖 13 使用立體顯微鏡觀察廢棄波形石綿瓦樣品斷面影像

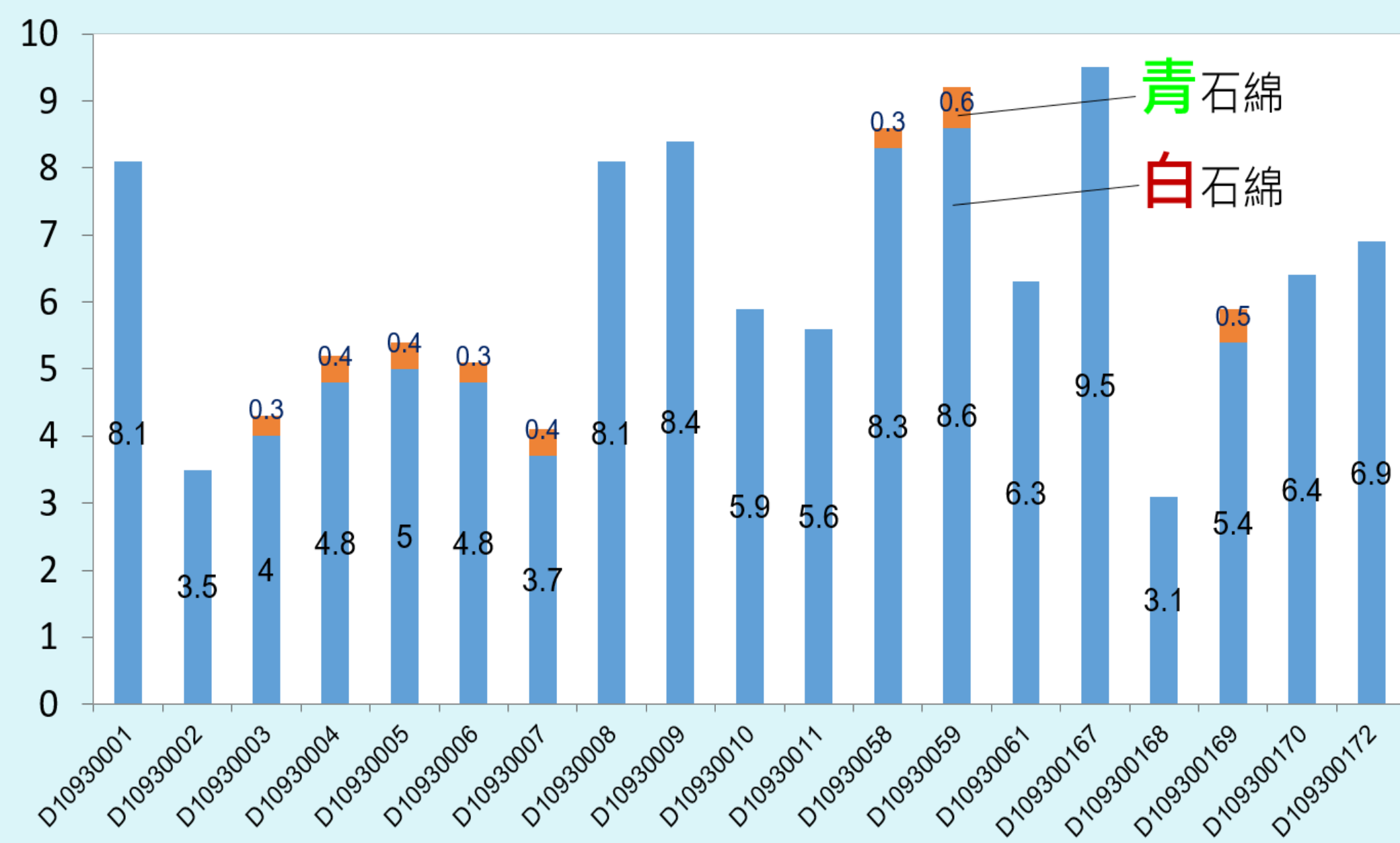


圖 14 各廢棄波形石綿瓦樣品石綿含量分析結果